Beitrag zur Kenntnis der Zähigkeit im kritischen Gebiet

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

Von

Gerhard Becker

aus Osterode

Tag der mündlichen Prüfung: 18. April 1935

Tag der Promotion: 20. Juni 1935

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1935

151

Referenten: Prof. Dr. Bodenstein
Prof. Dr. Wehnelt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“, Abteilung A
Band 173, Seite 178—197. 1935
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550815_0104

1. Einleitung.

In der Untersuchung III über den kritischen Zustand[1]) kündigte seinerzeit SCHRÖER Messungen der Zähigkeit im kritischen Gebiet an. Der Gedanke einer derartigen Untersuchung war damals vornehmlich vom Gesichtspunkt der Schwarmbildung aus gefasst worden. Inzwischen (1930) hat sich die Natur der allgemeinen VAN DER WAALSschen Anziehung der Moleküle aufklären lassen[2]). Hierdurch wird eine gewisse Hoffnung für die Analyse der Zähigkeitsdaten auch solcher Materiezustände gegeben, die sich auf eine dichtere Moleküllagerung als die der gewöhnlichen Gase beziehen[3]).

Für das sich nun etwas breiter zeigende Problem galt es zunächst einen Vorstoss mehr orientierenden Charakters in das in dieser Beziehung bisher am wenigsten[4]) durchforschte Gebiet auszuführen, in das durch den kritischen Zustand dargestellte Übergangsgebiet. Bekanntlich nimmt die Zähigkeit eines Gases mit steigender Temperatur zu, die einer Flüssigkeit dagegen ab; das bedeutet, dass in beiden Systemen nicht der gleiche molekulare Mechanismus herrschen kann, zumindest kann die für Gase (bis $p \simeq 1$ Atm.) geltende Vorstellung

$$\mu = k \cdot \delta \cdot \bar{c} \cdot \bar{l}$$

(μ = dynam. Zähigkeit, $k \simeq 0{\cdot}35$, δ = Dichte, $\bar{c}$ = mittlere Geschwindigkeit, $\bar{l}$ = mittlere freie Weglänge)

für stärker komprimierte Gase und Flüssigkeiten nicht zutreffen, da $\bar{l}$ in höherem Masse zu-, als δ mit der Temperatur abnimmt;

---

[1]) SCHRÖER, E., Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 379. [2]) LONDON, F., Z. Physik **63** (1930) 245. Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 222. Siehe auch WOHL, K., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 36. [3]) Die Kräfte sind grundsätzlich bekannt, die Schwierigkeiten liegen in der kinetischen und statistischen Behandlung dieser „dichtgelagerten" Systeme. Diese sind ausserordentlich gross. So ist soeben von ANDRADE (E. N. DA C. ANDRADE, Philos. Mag. [7] **17** (1934) 497, 698) eine Theorie der Zähigkeiten der Flüssigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur und Druck auf zunächst noch anderer Grundlage gegeben worden. Soweit man absehen kann, sind die vorgeschlagenen Formeln in recht guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Es scheint, dass mindestens in einer der beiden — empirisch — ermittelten Konstanten versteckt ein richtiger Ansatz über die vom Molekül aus wirksamen Kräfte enthalten ist. — (Mit heute wohl als überholt geltenden Anziehungspotenz -5 und Abstossungspotenz -9 rechnen HASSÉE, H. R. und COOK, W. R., Proc. Roy. Soc. London (A) **125** (1929) 196.) [4]) Bisherige Untersuchungen: WARBURG, E. und v. BABO, L., Wied. Ann. **17** (1882) 390. — PHILLIPS, P., Proc. Roy. Soc. London (A) **87** (1912) 48. Über die nicht sehr zahlreichen Angaben für komprimierte Gase siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Erg.-Bd. 1, 144 und 2, 142, sowie NASINI und PASTONESI, Gazz. chim. Ital. **63** (1933) 821.

da c überdies auch mit der Temperatur zunimmt, so ist ein negativer Temperaturkoeffizient auf dieser Grundlage nicht erklärbar[1]). Einen Übergang des einen Mechanismus in den anderen — unbekannten — konnte man am kritischen Punkte vermuten; zwar war es nicht gesagt, dass dieser Übergang direkt am kritischen Punkt stattfinden müsse, aber er war auf jeden Fall in einiger Nähe hiervon zu erwarten. Experimentell musste der Schnitt der Zähigkeitsisothermen im Druckzähigkeitsdiagramm aufgesucht werden; da die Isothermen, wie bereits bekannt, in der Nähe des kritischen Punktes starke Richtungsänderungen aufweisen, so war nicht nur die Lage des Schnittpunktes, sondern auch der Schnittwinkel von Interesse.

Aber auch die Seite nach den höheren, überkritischen Drucken musste Interessantes zeigen können. Es ist bekannt, dass Flüssigkeiten mitunter nur mässige, des öfteren aber auch ausserordentlich hohe Druckkoeffizienten der Zähigkeit haben: so nimmt die Zähigkeit des Quecksilbers von 1 auf 12000 Atm. nur um das 1·33fache, die des Eugenols im gleichen Druckbereich auf das 10^7fache zu[2]). Effekte dieser Art werden mit der Überwindung von zwischenmolekularen Kräften nichts mehr zu tun haben können; sie werden entweder sterisch verursacht sein, „die Moleküle verhäkeln sich ineinander", oder auf besonderen, schon mehr chemisch zu nennenden Kräften beruhen. Während sich für die Zustände bei mässigen Drucken allgemeine Ergebnisse werden erzielen lassen, werden nach der Seite der hohen Drucke hin die Ergebnisse immer mehr oder minder individuellen Charakter gewinnen, unter Umständen erst bei sehr hohen Drucken.

---

[1]) Andrade (loc. cit.) erklärt den negativen Temperaturkoeffizienten folgendermassen: Die Zahl der energieübertragenden Stösse nimmt mit steigender Temperatur ab, weil infolge der zunehmenden Unordnung die für die Energieübertragung günstigen, gegenseitigen Molekülllagen vermindert werden (im Kristall herrscht demgemäss das Optimum hierfür). — Die Zähigkeit hängt, wenn überhaupt von Stössen, nur von der translatorischen Energieübertragung ab. Kinetische Energie wird aber bei jedem Stoss übertragen, nur für die inneren Schwingungen bestehen sterische Effekte. — Man kann bei Flüssigkeiten jedoch ernstlich im Zweifel sein, ob in der translatorischen Energieübertragung die Gegenkraft steckt, die bei der Verschiebung von Flüssigkeitselementen gegeneinander überwunden wird. Vielmehr will es scheinen, dass Koppelungskräfte von Molekül zu Molekül sich einer Verschiebung der Molekülllagen zueinander widersetzen. Besonders bei polaren Molekülen können orientierende Faktoren wirksam werden. Damit ist die Frage wieder nach der des Anziehungs- und Abstossungspotentials in Molekülnähe hingeschoben. [2]) Bridgman, P. W., Rev. mod. Physics **7** (1935) 1.

Wie schon hervorgehoben: mit dieser Untersuchung wurde ein erster Vorstoss gewagt; das Gebiet der näheren Umgebung des kritischen Punktes hat er ganz gut aufzuklären vermocht. Zu beiden Seiten bleiben aber Felder frei, die mit der hier angewandten Versuchsanordnung sich nicht haben erschliessen lassen. Wir haben hierfür bereits andere entwickelt, über die wir alsdann berichten werden.

2. Versuchsanordnungen.

Bei der von uns ursprünglich beabsichtigten, absolute Messung zulassenden Strömungsmethode sind wir auf so erhebliche Schwierigkeiten experimenteller Art gestossen, dass wir zunächst hiervon wieder Abstand genommen haben. Um überhaupt erst einmal zu Ergebnissen zu kommen, haben wir eine Fallkörpermethode ausgearbeitet, deren über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehende Anwendungen Schröer an anderer Stelle kürzlich beschrieben hat[1]). Die Ausgestaltung der Methode für den vorliegenden Zweck war ziemlich einfach: Das Fallrohr ist, wie in Untersuchung II[2]), als geschlossener (in der Figur linker) Schenkel eines Manometerrohres montiert; es befindet sich wieder in dem bewährten Siedethermostaten. Das Fallrohr besteht aus einem genau zylindrischen Schottschen K-P-G-Duran-Glasrohr von $4{\cdot}011 \pm 0{\cdot}004$ mm lichter Weite, etwa $1{\cdot}5$ mm Wandstärke und 25 cm Länge, das oben halbkugelig geschlossen ist. Es ist genau nach dem Lot ausgerichtet eingesetzt und enthält $0{\cdot}201$ g reinsten Äther, von demselben Vorrat, der zu den Untersuchungen II bis IV verwandt worden ist[3]). Als Fallkörper diente eine Stahlkugel von $3{\cdot}969$ mm Durchmesser[4]).

Nach unten setzt sich das Fallrohr in ein gewöhnliches Duran-Glasrohr fort[5]), das, alsbald umbiegend, den anderen an die Druckmessung und -erzeugung anschliessenden Schenkel bildet. Es ist

[1]) Schröer, E., Chem. Fabrik **7** (1934) 113. [2]) Schröer, E., Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 242. [3]) Die Füllung geschah — mit einer leichten Abänderung — wie in Untersuchung IV (Z. physik. Chem. (A) **142** (1929) 369); es wurde nur die Stelle *d* an die Füllapparatur angeschlossen, da die Stelle *e* ja von Anfang an halbkugelig verschlossen ist. [4]) Die Dichte ist zu $7{\cdot}574$ pyknometrisch gemessen. [5]) Diese Verbindungsstelle musste bei den Schott-Werken ausgeführt werden; die im Hause von einem sehr geübten Glasbläser hergestellten Verbindungen sprangen, oft erst nach vielen Stunden Druckbelastung. Wir glauben, dass die bessere Kühlung die Haltbarkeit bewirkt und dass unsere anfänglichen Misserfolge und die anderer Autoren (Bennewitz, K. und Windisch, J. J., Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 407) auf der Nichtbeachtung dieser Notwendigkeit beruhen.

grösstenteils mit Quecksilber gefüllt, das durch äusseren Druck mehr oder weniger weit in das Fallrohr steigen kann und immer in solcher Höhe gehalten wird, dass es für den Äther einen sicheren Abschluss nach aussen gewährleistet.

Zur Druckmessung wurden die früher verwendeten, nochmals nachgeeichten Manometer verwendet, zur Temperaturmessung ein dem früher verwendeten genau entsprechendes Thermometer von Richter & Wiese mit $\pm 0{\cdot}02°$ relativer und $\pm 0{\cdot}10°$ absoluter Genauigkeit.

Die sonst meist angewandten Fallkörperzähigkeitsmesser sind mit zylindrischen, mit Führungsnasen versehenen Fallkörpern ausgestattet: Lawaczek[1]), Bridgman[2]), Heinze[3]), um einen streng axialen Fall im Rohr zu verwirklichen. Diese, recht genaue Messung zulassende Methode kann auf Messungen, die sich über weitere Temperaturgebiete erstrecken sollen, nur dann Anwendung finden, wenn Fallrohr und Fallkörper aus demselben Material sind, andernfalls führt die verschiedene Ausdehnung entweder zum Festklemmen oder zum Schlingern des Fallkörpers mit sich ändernder Temperatur. Da bei uns der Fallkörper aus Eisen, damit er magnetisch wieder emporgehoben werden konnte, und das Rohr aus Glas sein musste, so wäre bei Erhöhung der Temperatur ein Festklemmen erfolgt. So blieb uns kein anderer Fallkörper als die Kugel übrig. Wie schon in der in der Chem. Fabrik erschienenen Abhandlung gezeigt wurde, bestehen die früheren Bedenken[4]) gegen die Methode dann nicht zu Recht, wenn ein gewisses Geschwindigkeitsintervall von Geschwindigkeiten von einigen Zehntel bis einigen cm/sec[5]) eingehalten werden. Bei diesen Geschwindigkeiten zentriert sich die Kugel durch ihre Fallbewegung von selbst[6]).

---

[1]) Lawaczek, F., Z. Ver. dtsch. Ing. **63** (1919) 677. [2]) Bridgman, P. W., Proc. Am. Acad. Sci. **61** (1926) 56. [3]) Heinze, H., Diss. T. H. Berlin 1925. [4]) Lawaczek, F., D.R.P. 351890. [5]) Es war für uns von grossem Vorteil, dass die geringer werdende Spaltweite durch die abnehmende Zähigkeit soweit kompensiert wird, dass wir immer im geeigneten Geschwindigkeitsintervall bleiben konnten. [6]) Diese Selbstzentrierung ist wohl der wichtigste Faktor, ohne den eine Messung schwer denkbar wäre. Eine andere Möglichkeit ist von Höppler (Z. techn. Physik **14** (1933) 165) ausgenutzt worden, um der Kugel einen bestimmten Weg vorzuschreiben: die Schrägstellung des Rohres. Wir haben seiner Zeit dies auch versucht; aber wegen der etwas schwierigen Einordnung in unsere sonstige Versuchsmethodik und wegen der grossen Schwierigkeiten von der theoretischen Seite her haben wir sie wieder verlassen.

In jüngster Zeit hat der Fall von Kugeln in nur wenig weiteren Rohren auch eine umfassende theoretische Behandlung erfahren, so dass eine die Zähigkeitsmessung durch Kugelfall messende Methode absolute Werte liefern kann[1]). Für eine Auswertung unserer Messungen mit Hilfe der absoluten Formel sind die Masse von Rohr und Kugel nicht hinreichend genau bekannt[2]); auch entspricht der tatsächliche Kugelfall in unserem Zähigkeitsmesser nicht genau der der Formel zugrunde gelegten Bewegung[3]). So haben wir verzichtet, die Zähigkeitswerte als absolute zu erhalten und eine Ermittlung über eine Eichung vorgezogen.

Die Zähigkeit ist bei allen Fallkörperviscosimetern durch

$$\mu = k\,(d-\delta)/v \qquad (1)$$

(μ = dynamische Zähigkeit, d = Dichte des Fallkörpers, δ = Dichte der Flüssigkeit, v = Fallgeschwindigkeit)

gegeben. k hängt von der Spaltweite ab. Diese geht mit einer ziemlich hohen[2]) Potenz ein, die aber nur in einem gewissen Bereich der Spaltweite einen konstanten Wert hat; dieser muss natürlich gebraucht werden. — Wir gewinnen die Konstante durch Eichung mit Luft, deren Zähigkeit über einen grossen Temperaturbereich recht gut bekannt ist, und die — zufällig, aber das ist für uns wichtig gewesen — in dem Temperaturbereich, in dem wir gemessen haben, Zähigkeiten von der Grössenordnung unserer gemessenen hat.

3. Messung und Kontrolle der Fallgeschwindigkeit.

Zur Ermittlung der Fallgeschwindigkeit wurde die Zeit, die die Kugel zum Durchlaufen einer bestimmten Strecke benötigt, mit einer genauen Stoppuhr ($^1/_{20}$ Sekunde Zifferblatteilung) gemessen. Der Beginn der Messstrecke befand sich, um keine Fälschung durch die übrigens sehr rasch in die Endgeschwindigkeit übergehende Anfangsgeschwindigkeit zu erhalten, einige Zentimeter unterhalb der Kuppe

---

[1]) Duffing, G., Z. angew. Math. Mech. **13** (1933) 366. [2]) Da nach Duffing (loc. cit.) die 2·5te Potenz des Spaltes in die Formel eingeht, so müssen die Masse schon recht genau bekannt sein, da die Spaltweite als Differenz zweier grosser Grössen auftritt; man erzielt immerhin eine Genauigkeit von etwa 20%. [3]) Die Kugel zeigt während des Herabfallens Rotationen um eine gegen die Senkrechte leicht geneigte Achse. Augenscheinlich sind die hierbei auftretenden Scheerkräfte gering und annähernd immer im gleichen Betrag vorhanden, so dass hierdurch keine grösseren Unterschiede von Versuch zu Versuch entstehen. Duffing (World Petr. Congress London (1933)) erreicht die konachsiale Bewegung der Kugel durch Befestigung an einer Stange; das war in unserem Fall nicht möglich.

und war durch einen feinen, um den Thermostaten gelegten Draht markiert. Der Draht wurde auf das Fadenkreuz eines Kathetometers eingestellt und hiermit zugleich der Durchgang der Kugel beobachtet. Das Ende der Messstrecke ist das jeweilige Quecksilberniveau; die Ankunft der Kugel wird dort ebenfalls mit dem Kathetometer beobachtet; nach der genauen Einstellung auf das Quecksilberniveau ist dann sogleich die Messstrecke ablesbar. Zu jedem Messpunkt werden 10 bis 15 derartige Einzelmessungen unternommen. — Das Heben und Absinken der Kugel bewirken eine energische Durchmischung des Rohrinhaltes, die besonders in der Nähe des kritischen Punktes erforderlich ist[1]) und hierdurch völlig ausreichend geschieht.

Die aus einer Reihe von Messungen ermittelten reziproken Fallgeschwindigkeiten stimmten untereinander auf 0·5 bis 1·0 % überein, selbst bei den kleinsten Fallzeiten von 1·8 Sekunden. Um festzustellen, mit welcher Genauigkeit wir so kurze Zeiten noch messen, haben wir eine Kontrolle mit einer photographischen Methode durchgeführt. Hierbei mussten auch etwa vorhandene Ungleichmässigkeiten der Fallgeschwindigkeit während des Gesamtvorganges bemerkt werden können, die allerdings nach unseren, über verschiedene Messstrecken ausgeführten Versuchen nicht wesentlich sein konnten.

Durch das vertikal stehende Fallrohr wurde ein paralleles Strahlenbündel geschickt, das dahinter auf ein mit konstanter Geschwindigkeit bewegtes, photographisches Papier fällt. Der Schatten, den die Kugel verursacht, erscheint nach der Entwicklung als weisser Streifen auf schwarzem Grunde. Als Lichtquelle diente eine starke Bogenlampe, deren Bogen im Brennpunkt einer grossen Bikonvexlinse brennt; die aus ihr annähernd parallel austretenden Strahlen fallen auf eine vertikal stehende Zylinderlinse, in deren Brennlinie das Fallrohr steht; die nunmehr wieder divergierenden Strahlen fallen auf eine zweite Zylinderlinse, in deren anderer Brennlinie sich die Ebene des photographischen Papiers befindet[2]). Dieses wurde auf eine mit etwa konstanter Geschwindigkeit sich drehende Trommel gespannt. — Die Zeitzeichen haben wir uns sehr einfach so erzeugt, dass wir die Bogenlampe mit Wechselstrom speisten und verschieden starke Kohlen

[1]) Schröer, E., Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 249. [2]) Wir verwendeten hierfür „Lupex, Extra-Hart", das uns durch die freundliche Vermittlung von Herrn Prof. Eggert von der I. G. Farbenindustrie Wolfen in dem für unsere Trommel passenden Format freundlichst bereitgestellt wurde. Wir möchten auch an dieser Stelle dafür unseren Dank aussprechen.

einsetzten. Dann erhält man im Wechsel der 50 Perioden 50 vertikale, abwechselnd helle und dunkle Streifen auf dem Papier als Untergrund für den schrägen, weissen „Fallstreifen" der Kugel[1][2]).

Die Aufnahmen haben folgendes ergeben:

1. Die Anlaufstrecke der Kugel, ehe sie konstante Endgeschwindigkeit annimmt, beträgt nicht mehr als 1 cm, selbst bei den fluidesten Zuständen, die untersucht wurden.

Da das Rohr an der halbkugeligen Abschmelzung etwas weiter ist, fällt sie in den ersten Augenblicken schneller, nimmt dann aber sehr bald die Endgeschwindigkeit an. Bei der oberen Marke, von der ab alle Messungen stattfanden, war sie jedenfalls immer erreicht.

2. Die einmal angenommene Endgeschwindigkeit ist im ganzen Rohr, bis das Quecksilber erreicht ist, konstant.

Es zeigt sich also keinerlei „Bodenwirkung". Damit ist die Benutzung verschieden langer Messstrecken einwandfrei und als Endpunkt der Messstrecke konnte immer der Quecksilbermeniscus dienen, um nicht zu kleine Fallzeiten zu erhalten.

3. Die subjektiven, mit der Stoppuhr gemessenen Geschwindigkeiten der Kugel stimmen mit den objektiven, auf dem Papier ausgemessenen praktisch vollkommen überein, trotzdem die gestoppten Zeiten im allgemeinen zwischen 2 und 4 Sekunden, in Einzelfällen bis zu 1·75 Sekunden herab betrugen.

4. Messergebnisse.

Die Berechnung der Zähigkeit des Äthyläthers aus den Messdaten erfolgte mit Hilfe von Gleichung (1), in der v aus den Messdaten: Fallhöhe und Fallzeit bekannt wird. k wird durch Eichung mit Luft gefunden; hierfür gilt entsprechend

$$\mu_{\text{Luft}} = k \cdot d / v_{\text{Luft}}\ ^{3}) \qquad (2)$$

Durch Division folgt:

$$\mu = \frac{\mu_{\text{Luft}} \cdot v_{\text{Luft}}}{d} \cdot \frac{d - \delta}{v}. \qquad (3)$$

μ_{Luft} wird für jede Temperatur den Messungen von Braune, Basch

[1]) Wir haben überdies einige Versuche gemacht, bei denen das Lichtzeichen durch ein Pendel mit Kontakt ausgelöst wurde. Die Ergebnisse in beiden Fällen waren natürlich absolut gleich. [2]) Mit Hilfe von Glimmlampen und Kondensatoren ist es leicht, sich Lichtzeichen von variabler Frequenz zu erzeugen. Über Einzelheiten und weitere Ausgestaltung dieser Methode werden wir gelegentlich an anderer Stelle berichten. [3]) δ_{Luft} kann hier gegen d vernachlässigt werden.

und WENTZEL[1]) entnommen; v_{Luft} wurde für eine Reihe von Temperaturen gemessen und ist dann aus der daraus sich ergebenden Eichkurve für alle Temperaturen zu entnehmen; d wird aus der bei Zimmertemperatur gemessenen Dichte der Stahlkugel (siehe Anm. 4, S. 3) und dem Ausdehnungskoeffizienten errechnet; δ ist ebenfalls für jeden Messpunkt direkt bestimmt durch den stets gemessenen Abstand des Quecksilbermeniscus von der Kuppe; v ist die für jeden Messpunkt bestimmte Fallgeschwindigkeit in Äther.

In den Tabellen 1 bis 9 sind die Ergebnisse wiedergegeben. Am Kopf jeder Tabelle steht die Versuchstemperatur t in Grad C, darunter der Eichfaktor $\mu_{\text{Luft}} \cdot v_{\text{Luft}}/d$ für diese Temperatur[2]).

Tabelle 1. $t = 184{\cdot}5°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000253 \cdot 3{\cdot}54/7{\cdot}535$
$= 1{\cdot}189 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
25·07	301	70	267	382
25·78	305	74	271	367
26·94	315	80	279	348
28·19	321	88	284	324
29·46	337	96	298	310
30·23	347	105	306	292
31·04	354	113	313	277
31·80	365	123	322	262
31·95	815	406	691	170
32·99	831	413	704	170
33·50	840	416	711	171
34·10	850	419	719	171
38·04	877	434	740	170
42·56	911	446	767	173
43·46	915	447	771	172
44·12	915	449	771	172
45·10	933	451	786	174
47·97	951	456	801	176
53·07	956	466	803	172
59·07	981	474	823	174
63·84	994	480	834	174
68·85	1015	484	851	176
72·07	1021	489	855	175

Tabelle 2. $t = 194{\cdot}6°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000257 \cdot 3{\cdot}38/7{\cdot}532$
$= 1{\cdot}152 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
26·79	318	72·5	273	377
28·10	324	79	278	352
29·55	333	86·4	286	331
30·98	345	95	296	311
32·70	360	108	308	286
33·46	367	114	314	274
34·49	384	125	328	262
35·96	415	148	353	238
36·24	422	151	359	238
36·66	436	167	370	222
37·06	466	187	395	211
37·34	677	335	561	167
37·74	699	352	579	164
38·31	723	361	598	166
39·48	748	375	617	164
40·04	763	382	629	165
41·03	782	383	644	168
41·45	785	387	646	167
43·60	817	403	671	166
45·03	831	408	682	167
46·40	842	414	690	167
50·08	868	425	711	167
53·08	881	434	720	166
57·93	900	443	735	166
62·98	915	453	746	165
68·18	936	460	763	166
72·63	952	466	781	168

[1]) BRAUNE, BASCH und WENTZEL, Z. physik. Chem. (A) **137** (1928) 176. — Diese Werte sind sehr nahe dem Mittelwert der im LANDOLT-BÖRNSTEIN (Physik.-chem. Tabellen, 1. Erg.-Bd. 143, 2. Erg.-Bd. 138) angegebenen Daten verschiedener Autoren. [2]) In den Tabellen ist μ_{Luft} durch μ' und v_{Luft} durch v' abgekürzt.

Tabelle 3. $t = 195{\cdot}6°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000257 \cdot 3{\cdot}37/7{\cdot}531$
$= 1{\cdot}150 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
36·72	430	157	365	232
37·30	452	178	382	215
37·71	523	228	438	192
38·21	673	331	560	169
38·89	712	351	588	167
39·86	733	366	602	164
41·94	771	387	633	164
43·92	801	405	656	162
46·02	824	409	675	165

Tabelle 4. $t = 196{\cdot}6°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000258 \cdot 3{\cdot}35/7{\cdot}531$
$= 1{\cdot}146 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
27·09	323	72·2	276	382
29·66	336	85	287	337
32·70	354	104	301	291
35·48	394	130	334	257
36·92	424	153	358	234
37·67	451	175	380	217
38·40	545	244	449	184
38·59	642	309	531	172
39·08	678	337	559	166
39·70	705	353	580	164
40·44	729	359	599	167
41·44	753	373	618	166
42·00	765	374	627	168
42·85	777	386	636	165
44·04	788	395	644	163
45·23	811	400	663	166
46·16	817	404	667	165
46·98	832	407	679	167

Tabelle 5. $t = 200°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000259 \cdot 3{\cdot}29/7{\cdot}500$
$= 1{\cdot}137 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
30·12	336	85	285	336
31·55	344	92	291	314
32·93	358	101	303	299
34·45	372	112	314	280
35·43	385	121	325	269
36·36	399	130	336	259
37·35	415	142	349	245
38·30	434	157	365	232
39·18	460	180	385	214
39·94	504	217	420	194
40·45	588	266	483	181
41·40	672	320	552	172
42·20	701	339	574	169
42·95	714	350	584	167
45·04	762	370	621	168
46·05	775	377	631	167
47·05	790	383	643	168
47·93	803	388	653	169
48·99	809	391	658	168
52·09	827	404	671	166
54·20	842	415	682	165
55·09	847	416	685	165
61·28	878	432	710	164
66·20	900	442	726	164
75·35	935	455	753	166

Tabelle 6. $t = 205°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000261 \cdot 3{\cdot}22/7{\cdot}529$
$= 1{\cdot}114 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
27·80	327	70·6	272	385
29·47	336	77·6	279	359
30·58	338	82·5	280	339
31·58	344	87	285	327
32·88	351	94·5	291	307
33·96	361	101	299	295
35·28	370	109	306	280
36·34	385	117	318	272
37·36	396	126	327	259
39·08	423	145	348	240
40·32	447	164	367	223
41·24	467	184	382	207
42·91	550	241	447	195
43·49	593	271	480	177
44·69	649	307	522	170
46·00	686	330	550	167
55·40	810	394	644	163
63·13	855	419	676	161
69·08	888	431	703	163
71·88	905	437	715	164

Tabelle 7. $t = 215°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000265 \cdot 3{\cdot}05/7{\cdot}526$
$= 1{\cdot}072 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
29·39	335	72	268	372
31·50	346	80·5	276	343
32·61	351	85	280	329
33·71	356	90	284	315
34·79	365	96	291	303
35·98	370	102	295	290
37·96	383	113	305	270
39·02	395	121	314	260
39·86	404	126	318	252
40·83	415	133	329	247
41·78	429	142	340	240
43·45	447	158	353	224
44·43	463	170	365	215
45·99	498	198	388	196
49·18	561	241	438	182
53·91	664	316	513	162
56·11	693	327	535	164
61·30	746	357	572	160
65·93	788	378	604	160
71·04	819	394	626	159
75·69	847	414	645	156

Tabelle 8. $t = 225°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000269 \cdot 2{\cdot}90/7{\cdot}524$
$= 1{\cdot}038 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
31·38	399	72·4	262	362
34·59	356	84	275	327
38·39	376	101	290	287
42·33	404	121	311	257
44·89	427	136	328	241
46·67	442	150	338	226
49·78	478	176	365	207
52·36	516	204	392	192
55·42	564	240	426	178
61·62	658	304	493	162
66·41	712	335	531	158
71·61	751	359	559	156

Tabelle 9.

$t = 235°$. $\mu' v'/d = 0{\cdot}000273 \cdot 2{\cdot}74/7{\cdot}522 = 0{\cdot}9959 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
32·53	345	72·1	256	355
36·92	363	87·3	269	308
41·51	387	106	286	269
46·61	421	131	310	237
51·55	468	161	343	213
56·35	513	199	374	188
61·62	580	244	420	172
65·94	633	281	457	163
71·12	682	312	490	157
75·71	720	335	517	154

Die erste Spalte enthält den angewandten Druck P in kg/cm², die zweite Spalte die reziproke Fallgeschwindigkeit in sec/cm, die dritte die Dichte des Äthers in g/cm³, die vierte die dynamische Zähigkeit in Poise und die fünfte die kinematische Zähigkeit ν nach der Definitionsgleichung

$$\nu = \mu/\delta. \tag{4}$$

5. Diskussion der Ergebnisse.

Die Fig. 1 zeigt die Isothermen der dynamischen Zähigkeit μ in Abhängigkeit vom Druck. Sie gleichen qualitativ den Kohlendioxydisothermen von PHILLIPS[1]).

Die Kurvenzüge erinnern an die Dichtedruckkurven; während sich diese jedoch nie schneiden, müssen es die Zähigkeitsdruckisothermen tun, da die Zähigkeit der Gase einen positiven, die der Flüssigkeiten einen negativen Temperaturkoeffizienten zeigen. In den unkorrigierten Kurven war der Schnittpunkt erreicht, die

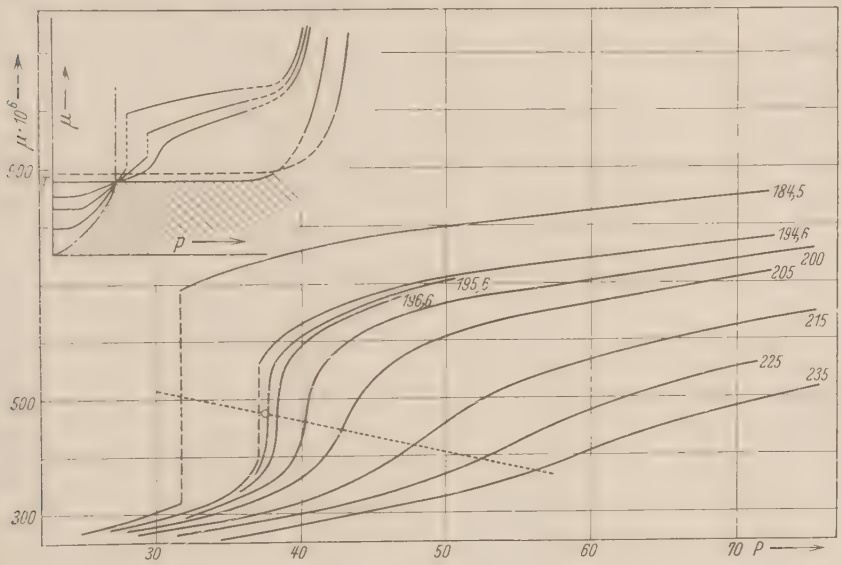

Fig. 1.

Korrektur schob ihn jedoch in das nicht mehr überstrichene Gebiet. Wir schätzen, dass die Schnittpunkte alle ziemlich dicht beieinander, etwa bei 20 bis 25 kg/cm² liegen. Da wegen des augenscheinlich sehr spitzen Schnittwinkels die Schnittpunkte doch nicht sehr genau hätten festgelegt werden können, andererseits die ungefähre Lage mit einiger Sicherheit abgeschätzt werden kann, haben wir von der experimentellen Verwirklichung im Augenblick Abstand genommen. (Im Nebenbild der Fig. 1 sind die Schnittverhältnisse bei vergrösserter Ordinate skizzenhaft dargestellt.) —

[1]) PHILLIPS, P., Proc. Roy. Soc. London (A) 87 (1912) 48.

Was die Zähigkeit anlangt, werden die Gase also schon vor ihrer Verflüssigung flüssigkeitsähnlich; zumindest wird hier der Flüssigkeitsmechanismus vorherrschend gegenüber dem Gasmechanismus[1]). Nach kleineren Drucken hin werden die Isothermen wegen des viel kleineren positiven Temperaturkoeffizienten der gasähnlichen Zustände viel dichter und immer mehr parallel werden. Bei geringen Drucken werden sie endlich abszissenparallel, wie es die kinetische Gastheorie verlangt, verlaufen.

Oberhalb der Schnittpunkte machen die Isothermen, soweit noch Verflüssigung eintritt, einen Sprung, die zu höheren als der kritischen Temperatur gehörenden Isothermen verlaufen dagegen stetig; im Umwandlungsgebiet zeigen sie zunächst noch einen starken Anstieg, der erst bei noch höheren Temperaturen sich allmählich verliert. Bei Drucken, wesentlich über dem kritischen, scheint die Zähigkeit für alle Temperaturen zunächst annähernd geradlinig zuzunehmen, wie es für flüssigkeitsähnliche Zustände zu erwarten ist. Die Neigungen dieser geraden Äste scheinen auch nicht sehr verschieden zu sein, so dass man sie in erster Näherung als parallel ansehen kann.

Der steigende Temperaturkoeffizient der Gase und der fallende der Flüssigkeiten muss dazu führen, dass die Neigungen des Gas- und des Flüssigkeitsastes immer geringer und damit ähnlicher werden, d. h. wir werden schliesslich eine Art „Boyle-Kurve“ der Zähigkeit erreichen, bei der die Zähigkeit bis zu einer — vielleicht schon recht hoch liegenden — oberen Druckgrenze vom Druck unabhängig sein wird, da der Schnittpunkt der Isothermen nun ausserordentlich stark zu höheren Drucken hinwandern wird. Diese Temperatur wird, ganz roh geschätzt, zumindest noch 600° über unserer höchsten Messtemperatur liegen. Wir haben diesen Zustand in unserer Apparatur nicht verwirklichen können, aber wir haben die vermutliche Lage der Kurve in dem Seitenbild zu Fig. 1 einzuzeichnen versucht: Kurve vom Punkt T ausgehend. Es kann kein Zweifel sein, dass bei höheren Temperaturen bis zu Drucken über dem kritischen der gasartige Mechanismus herrschen und bei noch höheren Temperaturen sich zu immer höheren Drucken erstrecken muss (– – – Kurve).

Es lässt sich daraus weiter folgern, dass es ein Zähigkeitsgebiet geben muss (im Seitenbild schraffiert), das von der Materie unter keinen Umständen erreicht wird.

[1]) Bei sehr niedrigen Temperaturen wird dieser Übergang wohl im Sprung: Gas—Flüssigkeit liegen, siehe in der Nebenfigur die —·—-Kurve.

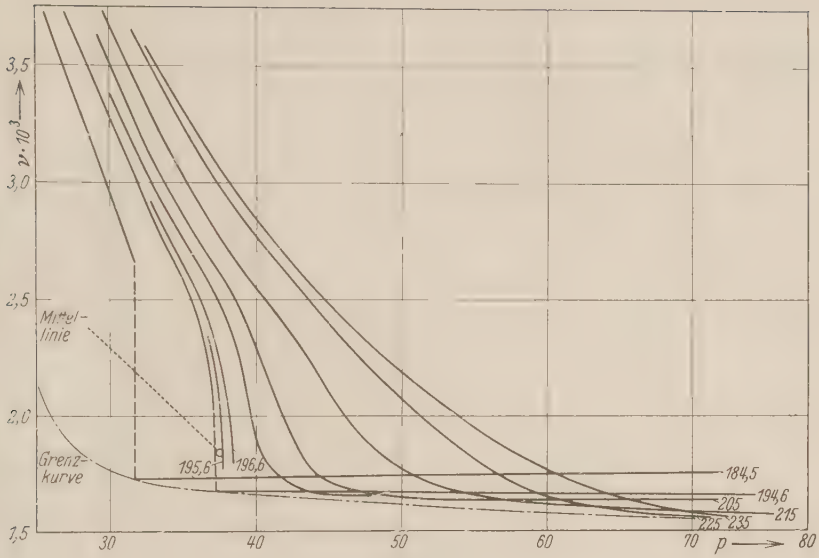
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
ν · 10³
Mittel-
linie
Grenz-
kurve
195,6
196,6
184,5
194,6
205
215
225
235
30
40
50
60
70
p
80

Fig. 2.

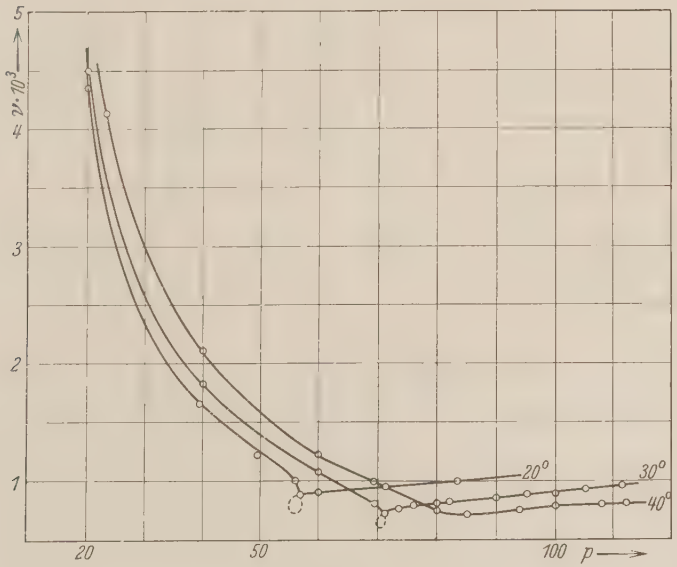
5
4
3
2
1
ν · 10³
20°
30°
40°
20
50
100
p

Fig. 3.

In Fig. 2 ist die kinematische Zähigkeit (Definitionsgleichung (4)) gegen den Druck aufgetragen, zum Vergleich dazu in Fig. 3 die Kurven von PHILLIPS. Der Charakter der Kurven ist in beiden Figuren ein verschiedener:

Die Isothermen zeigen, von der Gasseite, den niedrigen Drucken kommend einen ziemlich steilen Abfall, der in der Nähe der Verflüssigung eine Kleinigkeit geringer wird. Soweit noch Verflüssigung eintritt, macht die kinematische Zähigkeit einen Sprung, sie wird nicht, wie PHILLIPS vermutet, im Kondensationsgebiet für Gas und Flüssigkeit gleich. Vom Ende der Verflüssigung an verlaufen die Isothermen nahezu abszissenparallel, bei PHILLIPS steigen sie an. Diese Flüssigkeitsäste schneiden alle Isothermen von höherer Temperatur, andererseits schneiden alle Kondensationsäste alle die abszissenparallelen Flüssigkeitsäste von niedrigerer Temperatur[1]). Die Isothermen ohne Kondensation (oberhalb der kritischen Temperatur) verlaufen kontinuierlich mit um so sanfter gerundeten Übergängen zum abszissenparallelen Ast, je höher die Temperatur ist (bei den höchsten gemessenen Temperaturen erreichen wir noch nicht den tiefsten v-Wert, es ist aber trotzdem sicher, dass sie bei noch höheren Drucken in einen geraden Ast einmünden).

Bei sehr viel höheren Drucken werden die Isothermen wieder ansteigen, nämlich voraussichtlich dann, wenn die Kompressibilität wieder erheblich kleiner, flüssigkeitsähnlicher, wird und wir zu Materiezuständen gelangen, die wieder mehr den gewöhnlichen Flüssigkeiten entsprechen, für die dv/dp positiv ist.

Auch im $v-p$-Diagramm findet man eine (hyperbelartige) Grenzkurve, die linkerseits (von kleinen Drucken bis p_{krit}) durch alle Knicke gebildet wird und von da an sich an die Einbiegungen zu den asymptotischen Ästen der Isothermen anschmiegen wird.

[1]) Wie man es immer bei Systemen: Übergang einer unstetigen Kurve dieser Art in eine stetige findet (z. B. bei p c-Isothermen), spiegelt sich das Verhalten, das die Unstetigkeit verursacht, noch in den nächsten über der letzten Unstetigkeitsstelle liegenden Kurven. So besitzen die Isothermen von 196·5° bis 215° zwei Wendepunkte. Dass diese immerhin schwache Erscheinung noch deutlich zum Erkennen gekommen ist, zeigt recht gut die Empfindlichkeit der Methode; andererseits kann man den Schluss ziehen, dass sich soweit, also bis etwa 215°, das „heterogene Gebiet" in die Gasphase fortsetzt; von etwa der gleichen Temperatur an zeigt der Kompressibilitätskoeffizient kein ausgesprochenes Maximum mehr (siehe Untersuchung III, S. 384).

In Fig. 4 ist die dynamische Zähigkeit gegen die Dichte aufgetragen. Frühere Autoren[1]) haben vermutet, dass die Zähigkeit eine alleinige Funktion der Dichte sei; dann muss diese Abtragung für das Wesen der Zähigkeit von besonderem Wert sein. Wir haben

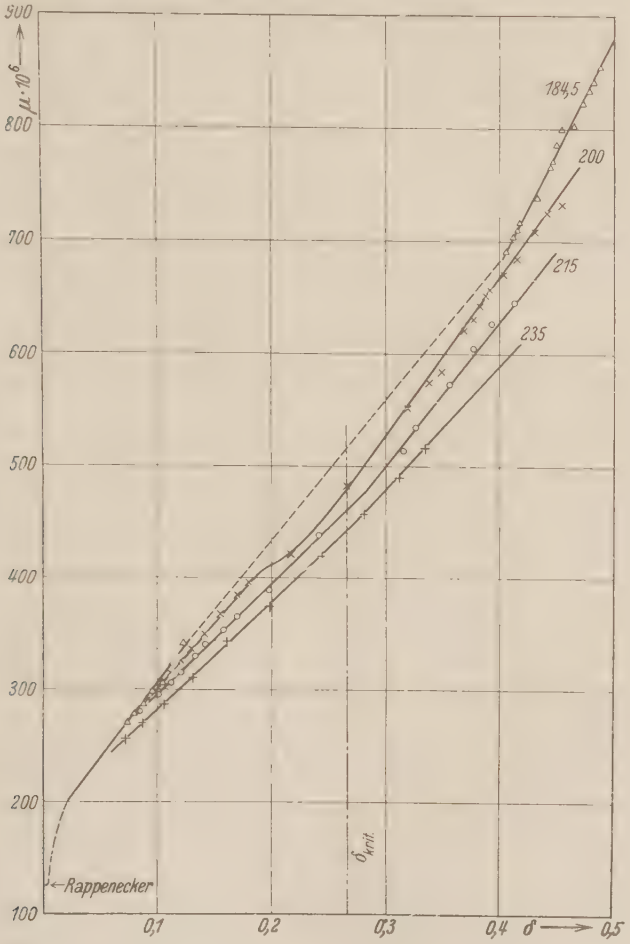

Fig. 4.

aus unserem Material nur einige Werte eingetragen, um die Übersichtlichkeit durch eine Häufung der Punkte nicht zu stören.

Man sieht: zweifellos ist die Zähigkeit durch die Dichte sehr viel mehr bestimmt als durch die Temperatur oder den Druck (wie

[1]) Siehe besonders PHILLIPS, loc. cit.

das übrigens auch bei anderen Eigenschaften der Materie der Fall ist[1])); aber die Annahme, dass sie eine alleinige Funktion der Dichte sei, ist nicht haltbar. Nur bei geringen Dichten ist $(\partial \mu / \partial T)_\delta$ etwa Null oder sehr gering; mit zunehmender Dichte streben die Isothermen augenscheinlich auseinander, d. h., es tritt ein mit wachsender Dichte zunehmender, negativer Temperaturkoeffizient auf[2]).

Für diese Erscheinung, dass die Zähigkeit einer, in ein konstant gehaltenes Volumen eingeschlossenen Materie mit steigender Temperatur abnimmt, lässt sich zur Zeit wohl keine bindende Erklärung geben. Die erwähnte Theorie von ANDRADE würde ein derartiges Verhalten zwar verständlich erscheinen lassen, allein, wie S. 2 besprochen, sind die Grundlagen dieser Theorie höchstens in modifizierter Form annehmbar. Wenn, was wir noch nicht sagen können, der Effekt nur bei polaren Stoffen auftritt, so vermag die mit der Temperatur abnehmende, gegenseitige Orientierung der Moleküle durch Dipole oder höhere Pole eine Verminderung der Zähigkeit wahrscheinlich machen. Hierfür würde auch sprechen, dass der Effekt ja immerhin zweiter Ordnung ist. Die mit der Temperatur erfolgende Verkleinerung des VAN DER WAALSschen Volumens b erscheint uns bei so verhältnismässig schon komplizierten Stoffen (hohe Abstossungsexponenten) zur alleinigen Erklärung nicht ausreichend.

Am Verlauf der Kurven ist zweierlei besonders interessant:

1. die Zusammensetzung aus zwei annähernd geraden Ästen: Der den gasförmigen Zuständen entsprechende Ast verläuft als geradlinige Funktion von δ mit geringerer Neigung gegen die δ-Achse als der Flüssigkeitsast. Auch dieser scheint im gemessenen Gebiet annähernd geradlinig zu verlaufen, aber mit steilerer Neigung als der zu den verdünnten Zuständen gehörende Ast[3]). Es ist aber aus-

[1]) So der Grad der Unordnung, oder besser gesagt, der gegenseitigen Ordnung; vgl. hierzu die bis zum kritischen Zustand durchgeführte Untersuchung von Ross D. SPANGLER: The cybotactic Condition of Ethyl Ether in the region of the critical point (Physic. Rev. **46** (1934) 698). [2]) Für grosse Dichten ist aus Messungen von BRIDGMAN (Proc. Am. Acad. **61** (1926) 56) bekannt, dass die Zähigkeit eine Funktion von v und T ist. — Bei sehr kleinen Dichten ist die Zähigkeit bekanntlich von der Dichte unabhängig; da bei diesen verdünnten Zuständen (Gase unter geringem Druck) der Temperaturkoeffizient positiv ist, so schneiden sich unsere Isothermen auch im μ –δ-Diagramm. Die Lage des oder der Schnittpunkte ist hier noch unsicherer zu beurteilen als vorher. [3]) In der Grösse des Neigungswinkels kann man wohl ein rohes Mass für die Abweichung vom idealen Mechanismus erblicken.

reichend Grund vorhanden, dass bei steigender Dichte der Flüssigkeitsast alsbald von der Geradlinigkeit abweichen wird, und zwar wird eine stärkere als proportionale Zunahme der Zähigkeit einsetzen.

2. das Übergangsgebiet:

Bei den Isothermen, die Kondensation zeigen, hängen die Äste nicht zusammen, es tritt ein um so grösserer Sprung ein, je tiefer die Temperatur liegt. Für die Isothermen oberhalb der kritischen tritt zunächst bis etwa zur Isotherme von 200° (bei den nicht gezeichneten desgleichen) in der Nähe der kritischen Dichte eine Ausbuchtung nach kleineren Zähigkeitswerten hin ein. Wir glauben, das diese reell ist; eine Deutung durch die Annahme, dass in diesem Temperaturdichtegebiet durch Aggregation grössere Teilchen mit infolgedessen geringerer Reibung vorhanden sind, möchten wir nur mit grosser Reserve aussprechen.

Viel wesentlicher ist, dass im gemessenen Gebiet die Richtungsänderungen in der Nähe der kritischen Dichte liegen, also der äussersten Verdünnung, bei der die Materie noch als Flüssigkeit auftritt. Es kann sein, dass hier ein wesentlicher Zusammenhang besteht; doch wird sich hier erst eine genauere Aussage machen lassen, wenn das Gebiet noch weiter erschlossen ist. Denn, wenn auch die nächsten Isothermen noch ähnlich wie die von 235° verlaufen werden, so ist doch zu beachten, dass diese immer flacher laufen werden, je höher die Temperatur gewählt wird. Dabei ist es noch nicht gesagt, ob die Gegend der Richtungsänderung nicht mit der Dichte wandern wird.

Macht man mit Phillips die naheliegende Annahme, dass auch für die Zähigkeit ein Gesetz der geraden Mittellinie gilt, so folgt (vgl. die Konstruktionen in den Fig. 1 und 2) für die kritische dynamische Zähigkeit etwa $\mu = 0{\cdot}000475$ Poise und für die kritische kinematische Zähigkeit $\nu = 0{\cdot}00182$.

Anhang: Die Zähigkeit des Kohlendioxyds bei 20° C in Abhängigkeit vom Druck.

Wegen der Nichtübereinstimmung der am Äther gewonnenen Ergebnisse mit denen von Phillips am Kohlendioxyd in bezug auf den Charakter der kinematischen Zähigkeitsdruckisothermen haben wir den Verlauf der Zähigkeit des Kohlendioxyds in Abhängigkeit vom Druck bei 20° C gemessen. Wenn sich bei einer Isotherme ein Verlauf wie beim Äther herausstellte, so war es sicher, dass die anderen

auch keinen anderen Charakter aufweisen würden. Wir haben, nachdem sich diese unsere Vermutung bestätigt hatte, es für überflüssig gehalten, das gesamte Isothermennetz auszumessen.

Die Apparatur haben wir zur Messung mit Kohlendioxyd etwas umgestalten müssen, da Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Das Duran-Glasrohr[1]) befand sich, diesmal hängend, in einem einfachen Thermostatenkasten, in dem durch zirkulierendes Wasser eine konstante Temperatur aufrecht erhalten wurde. In ihm befanden sich je zwei, gegenüberliegende, kleine Fenster, in Höhe der auf dem Rohr angebrachten zwei Fallmarken[2]). Das Fallrohr ist nach oben an eine zunächst kapillare[3]) Metallrohrleitung gekittet, die einerseits zu einem druckfesten Stahlzylinder von etwa 18 cm^3 Inhalt, andererseits zum Manometer und einem Hochdruckventil führt, das den Übergang zu der zur Herstellung und Reinigung des Kohlendioxyds dienenden Glasapparatur bildet. Rohrleitung und Stahlgefäss sind mit einer Heizwicklung umgeben, um den Druck über den Sättigungswert steigern zu können.

Um die Apparatur zu füllen, wurde sie zunächst sorgfältig ausgepumpt, dann das Stahlgefäss mit flüssiger Luft gekühlt, durch Öffnen des Hochdruckventils die Verbindung zum Vorratskolben mit dem reinen Kohlendioxyd hergestellt, wobei der Fortschritt der Füllung an einem Quecksilbermanometer verfolgt wurde (das Volumen des Kolbens und der Leitungen war bekannt). Ist genügend hineinkondensiert, so wird das Hochdruckventil geschlossen, die flüssige Luft vom Stahlgefäss entfernt; der Druck steigt nun bis zum Sättigungswert (von 20°).

Wir haben zunächst kleine Füllungen bis ganz dicht unter den Sättigungswert vorgenommen und die Zähigkeit der gasförmigen Zustände durch Ablassen kleiner Kohlendioxydmengen zum Vorratsgefäss gemessen. Dann haben wir im Stahlgefäss möglichst viel kondensiert und nun die Flüssigkeit unter Druck gemessen, wobei die verschiedenen Drucke durch Variation der Heizstromstärke eingestellt wurden.

Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tabelle 10; die Bezeichnungen sind dieselben wie vorher, t bedeutet die Fallzeit für

---

[1]) Es war ein etwas engeres: 4·00 mm; die Wandstärke war etwas grösser: 2·5 mm; die Kugel war die gleiche, die Geschwindigkeit lag wieder im geeigneten Bereich. [2]) Abstand voneinander: 11·7 cm. Wir haben hier im Gegensatz zu früher mit konstantem Fallweg gearbeitet. Dadurch wird die Auswertungsformel etwas einfacher:

$$\mu = k\,(d - \delta)\cdot t \quad (t = \text{Fallzeit}). \tag{5}$$

Wir eichten mit CO_2 und erhielten für $k = \dfrac{182\cdot 10^{-6}}{(7{\cdot}574 - 0{\cdot}001)\cdot 6{\cdot}80} = 3{\cdot}521\cdot 10^{-6}$. (Eichung mit Luft ergab $k = 3{\cdot}53\cdot 10^{-6}$.) [3]) Das kapillare Stück steckt nur zur Hälfte im Thermostaten; in ihm vollzieht sich der Wärmeübergang von der Thermostatentemperatur zur Temperatur des metallischen Apparaturteiles.

die konstant genommene Messstrecke. δ wird den Messungen von Amagat[1]) entnommen. Aus Gleichung (5) wird dann μ berechnet.

Tabelle 10.

P	t	δ	$\mu \cdot 10^6$	ν
1	5·55	0·00183	148	0·0808
6	5·72	0·013	152	0·0111
10·2	5·79	0·021	154	0·00733
14·5	5·90	0·029	157	0·00540
21·25	6·21	0·046	165	0·00358
32·9	6·90	0·073	182	0·00250
41·0	7·61	0·100	200	0·00200
49·0	8·35	0·131	219	0·00167
55·15	9·12	0·164	234	0·00145
63·9	29·7	0·790	709	0·000897
69·2	30·6	0·800	731	0·000913
73·8	31·1	0·810	740	0·000914
81·5	31·7	0·827	750	0·000907
86·5	32·1	0·838	761	0·000907
91·4	32·4	0·850	767	0·000902
95·6	32·9	0·857	777	0·000907
101·0	33·2	0·867	785	0·000905

Die dynamische Zähigkeit des gasförmigen Kohlendioxyds nimmt also mit dem Druck, insbesondere vor seinem Verflüssigungsdruck, erheblich stärker zu als bei Phillips. Bei dem flüssigen Kohlendioxyd ist es dagegen gerade umgekehrt. Daraus ergibt sich, dass die kinematische Zähigkeit des flüssigen Kohlendioxyds bei uns nicht wie bei Phillips mit dem Druck ansteigt, sondern konstant bleibt, wenigstens bis zu dem angewandten Druck von 100 kg/cm^2. Das zu zeigen, war der Zweck unserer Messungen am Kohlendioxyd.

Da auch Phillips sorgfältig gereinigtes Kohlendioxyd benutzt hat, lässt sich schwer sagen, worauf die Nichtübereinstimmung seiner Ergebnisse mit den unsrigen beruht. Möglicherweise ist sie durch die bei den Strömungsmethoden ja recht erheblichen Korrekturen bedingt.

---

[1]) Amagat, Ann. Chim. Physique **29** (1893) 68.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Kugelfallviscosimeter beschrieben, mit dem sich relative Zähigkeiten von Gasen und Flüssigkeiten, auch bei hohen Drucken und hoher Temperatur, mit geringen Stoffmengen einfach, schnell und beliebig oft mit einer Genauigkeit von 0·5 bis 1% messen lassen.

2. Die subjektiven, mit der Stoppuhr gemessenen Fallzeiten stimmen mit den objektiven, nach einer photographischen Methode ausgemessenen praktisch vollkommen überein, trotzdem die gestoppten Zeiten im allgemeinen zwischen 2 und 4 Sekunden liegen.

3. Mit dem neuen Viscosimeter ist die Zähigkeit des Diäthyläthers im kritischen und überkritischen Gebiet, und zwar zwischen 184·5° und 235° C und 25 und 75 kg/cm² gemessen worden. Für die Umrechnung auf absolute Zähigkeit wurde das Viscosimeter mit Luft geeicht.

4. Die Isothermen der dynamischen Zähigkeit des Äthers in einem Zähigkeitsdruckdiagramm erinnern an die Dichtedruckisothermen, schneiden sich aber im Gegensatz zu diesen, und zwar noch ehe die Gase verflüssigt sind. Die kritische Zähigkeit folgt zu $\mu = 0{\cdot}000475$ Poise.

5. Die Isothermen der kinematischen Zähigkeit fallen im Gebiet des gasförmigen Äthers mit zunehmendem Druck stark ab, während die Isothermen des flüssigen Äthers der Druckachse parallel laufen. Die Isothermen unterhalb der kritischen Temperatur sind beim Verflüssigungsdruck unstetig, oberhalb stetig. Wenig oberhalb der kritischen Temperatur zeigen die Isothermen noch zwei Wendepunkte, die mit zunehmender Temperatur verschwinden und bei 215° nur noch eben angedeutet sind. Bei höherer Temperatur werden die Isothermen immer flacher im Übergangsgebiet. Die kritische kinematische Zähigkeit ergibt sich zu $\nu = 0{\cdot}00182$.

6. Die Abtragung im Zähigkeitsdichtediagramm zeigt, dass die dynamische Zähigkeit nicht eine Funktion der Dichte allein ist, wenn sie auch durch die Dichte sehr viel mehr bestimmt ist als durch Temperatur oder Druck. Je grösser die Dichte wird, um so erheblicher tritt ein — negativer — Temperaturkoeffizient auf. Die Erklärung hierfür trifft auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Verminderung anziehender Kräfte zweiter Ordnung, wie die Orientierungskräfte aus ungleichen Ladungsverteilungen scheint hierfür am ehesten in Frage zu kommen.

7. Mit einer etwas abgeänderten Apparatur wird die Zähigkeit des Kohlendioxyds bei 20° C bis zu einem Druck von 101 kg/cm² gemessen. Auch hier verläuft die Flüssigkeitsisotherme der kinematischen Zähigkeit, anders als bei Phillips, der Druckachse parallel.

Die vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Herrn Dr. E. Schröer im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin von 1931 bis 1933 ausgeführt worden. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. Schröer für die Anregung und das stete Interesse an meiner Arbeit vielmals zu danken.

Herrn Professor Dr. Bodenstein, dem Direktor des Instituts, danke ich für die Bereitstellung der Institutsmittel.

Lebenslauf.

Ich, Gerhard Becker, wurde als Sohn des jetzigen Vollstreckungssekretärs Max Becker am 18. November 1907 zu Osterode in Ostpreussen geboren. Von 1914 bis 1918 besuchte ich die 253. Gemeindeschule in Berlin, dann die Königstädtische Oberrealschule, wo ich 1927 die Reifeprüfung bestand. Danach studierte ich an der Universität Berlin Physik, Chemie und Mathematik. Zur Ausführung des experimentellen Teils meiner Doktorarbeit arbeitete ich von 1931 bis 1933 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig